

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01133939 A**

(43) Date of publication of application: **26.05.89**

(51) Int. Cl.

C01G 23/04
C01G 23/053

(21) Application number: **62292579**

(22) Date of filing: **18.11.87**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72) Inventor: **NISHII JUICHI**
YANO HIROAKI
ISHIYAMA NAOKI

(54) PRODUCTION OF FINE TITANIUM OXIDE PARTICLES

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce singly dispersed fine TiO_2 particles of submicron order having high sphericity in a high yield by growing fine TiO_2 particles obtd. by mixing a soln. of titanium alkoxide in alcohol contg. water with alcohol contg. ammonia and water.

CONSTITUTION: A soln. prepd. by dissolving $\leq 5\text{mol/l}$ titanium alkoxide such as titanium methoxide in alcohol

having $\leq 3\text{g/l}$ water content such as ethanol is mixed with alcohol contg. $0.3\text{W}1.2\text{g/l}$ NH_3 and $4.8\text{W}8.0\text{g/l}$ water so as to regulate the molar ratio of NH_3 to Ti to $0.3\text{W}1.0$ and that of H_2O to Ti to $4.0\text{W}6.5$. After fine TiO_2 particles are formed in the mixture, the mixture is stirred for about 30min to grow the particles and fine amorphous TiO_2 particles of $0.1\text{W}0.5\mu\text{m}$ particle size are obtd. The obtd. particles are heat treated at $80\text{W}120^\circ\text{C}$ optionally after dispersion in water at $\approx 40^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平1-133939

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)5月26日

C 01 G 23/04
23/053B-7202-4G
7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤ 発明の名称 酸化チタン微粒子の製造方法

② 特 願 昭62-292579

② 出 願 昭62(1987)11月18日

⑦ 発 明 者 西 井 重 一 千葉県市川市中国分3-15-9
 ⑦ 発 明 者 矢 野 宏 明 千葉県市川市中国分3-18-35
 ⑦ 発 明 者 石 山 直 希 千葉県市川市中国分3-18-35
 ⑦ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

酸化チタン微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水の含有量が3g/l以下のアルコールにチタンアルコキシドを5mol/l以下に溶解して得られた溶液と、アンモニアと水を含有するアルコールとを、 NH_3/Ti のモル比が0.3~1.0、かつ全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比が4.0~6.5となるように混合して酸化チタン微粒子を生成せしめ、

酸化チタン微粒子を成長させる工程を有する酸化チタン微粒子の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の酸化チタン微粒子の製造方法であって、前記酸化チタン微粒子を成長させて得られた非晶質の酸化チタン微粒子を40℃以上の水中で分散処理し、次いで加熱処理する工程を有する製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化チタン微粒子の製造方法に関し、

特に単分散で真球度が高い、粒径0.1~0.5 μm の酸化チタン微粒子を高収率で製造する方法に関する。

(従来技術)

従来、単分散で真球度の高いサブミクロンオーダーの酸化チタン微粒子を高収率で製造する方法として、本発明者らは、先に、水の含有量が3g/l以下であるアルコールにチタンアルコキシドを濃度1.2mol/l以下に溶解し、

得られたチタンアルコキシド溶液に、該チタンアルコキシドの加水分解に要する当量以下の水を濃度100g/l以下で含有する水のアルコール溶液を添加して加水分解を開始せしめ、

酸化チタンのコロイド粒子が生成した段階で、水の濃度が2~10g/lである水のアルコール溶液を反応溶液全量の0.5重量倍以上添加し、

次いで前記生成した酸化チタン微粒子を成長させることからなる酸化チタン微粒子の製造方法を提案した(特開昭62-226814号)。

(発明が解決しようとする問題点)

前記方法によれば、粒径 $0.6 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の粒子は60%程度の高収率で得ることができる。しかし、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の酸化チタン微粒子を得るためには、粒子成長の早い段階で反応を終了させる必要があるため、収率が低下し、工業的実用性が低いという問題があった。

そこで本発明の目的は、単分散で真球度の高い、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の酸化チタン微粒子を高収率で製造し得る方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記問題点を解決するものとして、水の含有量が $3\text{g}/\ell$ 以下のアルコールにチタンアルコキシドを $5\text{mol}/\ell$ 以下に溶解して得られた溶液と、アンモニアと水を含むアルコールとを、 NH_3/Ti のモル比が $0.3 \sim 1.0$ 、かつ全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比が $4.0 \sim 6.5$ となるように混合して酸化チタン微粒子を生成せしめ、

酸化チタン微粒子を成長させる工程を有する酸化チタン微粒子の製造方法を提供するものである。

なお、ここで得られる酸化チタンは一般に水と

物であるが、本明細書では、単に「酸化チタン」と称する。

本発明の方法においては、まず原料であるチタンアルコキシドを水の含有量が $3\text{g}/\ell$ 以下のアルコールを溶媒として $5\text{mol}/\ell$ 以下、好ましくは $3.5 \sim 4.5\text{mol}/\ell$ の濃度の溶液に調製する。

ここで用いられるチタンアルコキシドとしては、例えば、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド等、好ましくはチタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシドが挙げられる。また溶媒として用いられるアルコールは、チタンアルコキシドの良溶媒であり、かつ水と相溶性を有するものが適しており、具体例としては、メタノール、エタノール、エタノール変性アルコール(エタノール-プロパノールの9:1混合物)、プロパノール等、好ましくはエタノールを挙げることができる。

上記アルコールは、水の含有量が $3\text{g}/\ell$ 以下、好ましくは $2\text{g}/\ell$ 以下のものを用いる。水の含

有量が $3\text{g}/\ell$ を超えると原料であるチタンアルコキシドをアルコールに溶解直後から急激なチタンアルコキシドの加水分解反応が生じ、酸化チタン微粒子の核生成と粒子成長を制御することが困難となるため、単分散性の高い酸化チタン微粒子を得ることができない。

前記チタンアルコキシドの濃度が $5\text{mol}/\ell$ を超えると、チタンアルコキシドの加水分解反応における反応生成物の濃度が高くなり過ぎるため、酸化チタン微粒子の核生成と粒成長を制御することが困難となり、単分散性の高い酸化チタン微粒子を得ることができない。

次に、上記のようにして得られたチタンアルコキシドのアルコール溶液と、アンモニア(NH_3)と水を含むアルコールとを混合して、チタンアルコキシドの加水分解及び縮合反応を開始させる。このとき、 NH_3/Ti のモル比が $0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.9$ で、かつ全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比が $4.0 \sim 6.5$ 、好ましくは $4.2 \sim 6.4$ となるように、チタンアルコキシドのアルコール溶液及び

アンモニアと水を含むアルコールの混合比を調整する。ここで、全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比とは、混合されるチタンアルコキシドのアルコール溶液中の水と、アンモニア及び水を含むアルコール中の水との合計モル数の、用いられたチタンアルコキシドのモル数に対する比をいう。

NH_3/Ti のモル比が 0.3 未満又は全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比が 4.0 未満であると、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の単分散で真球度の高い酸化チタン微粒子を得ることができない。また NH_3/Ti のモル比が 1.0 を超えたり、又は全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比が 6.5 を超えると、単分散で真球度の高い酸化チタン微粒子を得ることができない。

前記 NH_3 と水を含むアルコールは、適当な濃度のアンモニア水をアルコールに添加して NH_3 及び水の量を調整するのが簡便である。このアルコールは、通常、 NH_3 を $0.3 \sim 1.2\text{g}/\ell$ 、特に $0.4 \sim 1.0\text{g}/\ell$ 含有するものが好ましく、又水を $4.8 \sim 8.0\text{g}/\ell$ 、特に $5.0 \sim 7.8\text{g}/\ell$ 含有するものが好ましい。

なお、上記 NH_3 と水を含有するアルコールは、上記チタンアルコキシドのアルコール溶液の調製に関して例示のものを用いることができるが、アルコール溶液の調製時に用いたアルコールと異なるものでも差し支えない。

ところで、前記特開昭62-226814号に記載の方法では、添加する水の量をチタンアルコキシドの加水分解当量以下にする必要があった。もし、反応当量以上に水が添加されると、極めて微細な酸化チタンが生成し、これが凝集して多分散の不定形粒子が生成するからである。

しかし、本発明方法においては、全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比が4.0～6.5であっても、 NH_3 が反応系中に存在することにより、粒径0.1～0.5 μm の単分散で真球度の高い酸化チタン微粒子を高収率で得ることができるものと考えられる。

チタンアルコキシドのアルコール溶液と、 NH_3 と水を含有するアルコールとを混合し、加水分解反応を開始させ、酸化チタン微粒子を生成させた後、好ましくは溶液を攪拌しながら、粒成長を行

わせる。この攪拌は、加水分解によって生成した核を溶液全体に均一に分散せしめて粒子の凝集を防ぐための操作であり、また核を新鮮な $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 溶液と接触させて真球状の粒成長を促すために行われる。攪拌方法は特に制限されず、例えば通常のプロペラ型攪拌機によってもよいし、超音波によって行ってもよい。

酸化チタンの粒成長速度は、 NH_3 と水を含有するアルコールを添加した後ある時間までは早い、粒子の成長と共に緩慢となる。従ってその時間を適当に選択することによっても粒径の異なる酸化チタン微粒子を得ることができ、粒径を0.5 μm 以下に制御することが可能である。

通常、 NH_3 と水を含有するアルコールを混合後、30分程度で、粒径0.1～0.5 μm の酸化チタン微粒子を得ることができる。

このようにして得られる所望の粒径の酸化チタン微粒子は、その凝集を防止するために、例えばアンモニア水、界面活性剤などの希釈溶液中で超音波によって分散処理しても良いし、あるいは、

本発明においては、反応系中に NH_3 が存在するため、そのまま水中で分散処理したのち、遠心分離などによって固液分離して回収し、これを適当な方法で加熱処理することにより真球度と単分散性が高い非晶質又は結晶質の酸化チタン微粒子の粉末を得ることができる。

なお、酸化チタンは通常400℃付近で結晶化するが、前記水中での分散処理を40℃以上で行えば80～120℃程度の温度での加熱処理によっても結晶化し、結晶質の酸化チタン微粒子を得ることができる。

この分散処理は、酸化チタン微粒子が水中に充分に分散される程度の時間行えばよく、特に限定されない。

加熱処理の雰囲気は特に限定されず、例えば空气中、酸素中などのいずれの雰囲気であってもよい。

以上のようにして得られた単分散で真球度の高い、粒径0.1～0.5 μm の酸化チタン微粒子は、塗料や顔料のフィラー、日焼け止めクリーム、フ

ァンデーション等の化粧品の原料、合成繊維のつや消し剤、あるいは焼結セラミックスの原料粉末として最適であり、又エレクトロニクス材料、例えばチタン酸バリウム(BaTiO_3)、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)などの原料酸化チタンとして有用である。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明する。

実施例、比較例

チタンイソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を4.0 mol/lの濃度に溶解したエタノール(含水量1.0g/l) 300mlを、アンモニア水(NH_3 含有量:28%)及び水を種々の割合で添加したエタノール17.7lとを混合して、表1に示す NH_3/Ti 及び全体の $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ のモル比となるようにし、加水分解及び縮合反応を開始させた。

次いで、反応溶液を約1時間攪拌し、生成した酸化チタン微粒子を粒成長させた後、遠心分離によって固液分離した。

得られた微粒子を蒸留水中で15分間、超音波により分散させた後、再び遠心分離した。この操作を3回繰り返し、処理液をデカンテーションした後、80℃で16時間真空乾燥した。

得られた酸化チタン微粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を撮影し、真球度、単分散性および粒径を測定し、下記の基準で評価した。

(1) 真球度

I : 極めて高い。

II : 高い。

III : 低い。

(2) 粒径の測定法

SEM写真によりランダムに50個の粒子の粒径を測定し、それらの平均粒径のまわりに40個の粒子が含まれる粒径の範囲を求める。

(3) 単分散性

単分散：測定全粒子の70%以上の粒子が、モード径の±20%以内に含まれる。

ほぼ単分散：測定全粒子の50~70%の粒

子が、モード径の±20%以内に含まれる。

多分散：測定全粒子の50%未満の粒子が、モード径の±20%以内に含まれる。

また、上記酸化チタン微粒子の乾燥粉末は、X線回折によって非晶質であることがわかった。さらに示差熱分析(DTA-TG)、X線回折及びSEM観察によって、該微粒子は、その粒子形状を変えないで、400℃付近で結晶化してアナターゼ型の酸化チタンに変化すること、この時の重量減少はすべて脱水によるものと考えられるので、乾燥粉末は、 $\text{TiO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ で表される水和物であることがわかった。この知見に基づいて、原料アルコキシドに対する酸化チタン微粒子の収率を計算した。

結果を表1に示す。

表1

	NH ₃ /Tiの モル比	H ₂ O/Tiの モル比	収率 (%)	真球度	粒径 (μm)	単分散性
比較例1	0.25	4.5	62	II	0.3~0.5	ほぼ単分散
2	"	6.0	72	III	0.2~0.3	多分散
3	0.31	3.3	50	I	0.4~0.5	"
実施例1	0.31	4.2	61	I	0.35~0.45	単分散
2	"	5.0	73	I	0.3	"
3	"	6.0	74	I	0.2~0.3	"
4	"	6.4	74	I	0.2	"
比較例4	"	6.7	73	III	0.1~0.3	多分散
5	0.50	3.7	51	I	0.4~0.5	単分散
実施例5	0.50	4.2	71	I	0.4	"
6	"	5.0	72	I	0.3	"
7	"	6.0	73	I	0.2~0.3	"
8	"	6.4	74	I	0.2	"
比較例6	"	6.7	77	III	0.1~0.2	多分散
7	0.75	3.8	55	I	0.4	単分散
実施例9	0.75	4.2	76	I	0.3~0.35	"
10	"	5.0	77	I	0.2~0.3	"
11	"	6.0	74	I	0.1~0.15	"
12	"	6.4	76	I	0.1~0.15	"
比較例8	"	6.7	79	III	0.1~0.15	多分散
9	1.0	3.3	53	II	0.2~0.3	ほぼ単分散
実施例13	1.0	4.2	75	I	0.1~0.2	単分散
14	"	5.0	73	I	0.1~0.2	"
15	"	6.0	73	I	0.1~0.2	"
16	"	6.4	77	I	0.1~0.2	"
比較例10	"	6.7	78	III	0.1~0.2	多分散
11	1.2	3.3	60	II	0.2~0.3	ほぼ単分散
12	"	4.2	73	III	0.1~0.2	多分散

表1に示す結果から、加水分解の開始時において、NH₃/Tiのモル比を0.3~1.0、全体のH₂O/Tiのモル比を4.0~6.5とすることにより、単分散で真球度の高い粒径0.1~0.5 μmの酸化チタン微粒子を得ることができることがわかる。
(発明の効果)

本発明の方法は、単分散で真球度の高い粒径0.5 μm以下の酸化チタン微粒子を高収率で製造することができ、該方法は工業的実用性の高い製造方法である。

代理人 弁理士 岩見谷 周志